

Rec'd PCT/PTO 25 FEB 2005

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-276760

(43) 公開日 平成4年(1992)10月1日

(51) Int.Cl.⁵

G 0 3 G 5/06

識別記号

3 1 2

庁内整理番号

8305-2H

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数4(全10頁)

(21) 出願番号 特願平3-38350

(22) 出願日 平成3年(1991)3月5日

(71) 出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72) 発明者 森下 芳伊

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社茨城研究所内

(72) 発明者 杉本 靖

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社茨城研究所内

(72) 発明者 林田 茂

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社茨城研究所内

(74) 代理人 弁理士 若林 邦彦

最終頁に続く

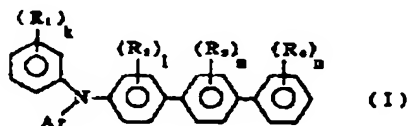
(54) 【発明の名称】 電子写真感光体

(57) 【要約】

【目的】 電子写真感光体において、感度が高く、くり返し使用しても帯電性、暗減衰、感度、画質等が経時的に劣化しないようにする。

【構成】 下記一般式 (I) で表されるナフチルアミン化合物を含有することを特徴とする電子写真感光体

【化1】

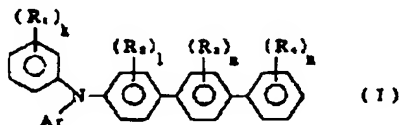


〔ただし、式中、Arは置換基を有してもよいナフチル基、R₁及びR₂は、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよいアルキル基、アルコキシ基、アミノ基、アリール基、アリールオキシ基を、R₃及びR₄はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよいアルキル基、アルコキシ基を表す。k及びnは1～5の整数、l及びmは1～4の整数である〕

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で表されるナフチルアミン化合物を含有することを特徴とする電子写真感光体。

【化1】



【ただし、式中、Arは置換基を有してもよいナフチル基、R₁及びR₂は、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよいアルキル基、アルコキシ基、アミノ基、アリール基、アリールオキシ基を、R₃及びR₄はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよいアルキル基、アルコキシ基を表す。k及びnは1～5の整数、l及びmは1～4の整数である】

【請求項2】 導電性支持体上に、電荷発生物質及び電荷輸送物質を含む光導電層を設けた電子写真感光体であって、前記電荷輸送物質が一般式(1)で表されるナフチルアミン化合物である請求項1記載の電子写真感光体。

【請求項3】 電荷発生物質及び電荷輸送物質がそれぞれ別個の層に含まれる請求項2記載の電子写真感光体。

【請求項4】 導電性支持体と光導電層間に下引き層を設けた請求項2又は3記載の電子写真感光体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は電子写真感光体に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、電子写真感光体はSe、CdS等の無機材料で構成される感光体が主流であったが、最近では、取扱上の安全性、価格の面で優れる有機材料を用いた電子写真感光体が注目されている。この電子写真感光体には、電荷発生物質と電荷輸送物質とが混在した単一層からなる単層型、電荷発生層と電荷輸送層とを積層した積層型(いわゆる2層構造)感光体がある。

【0003】 電荷輸送層に用いられる電荷輸送物質としては、ポリビニルカルバゾールとトリニトロフルオレン(モル比1対1)の混合物のような電子輸送能を有する電荷輸送物質、ヒドラゾン、エナミン、ベンジジン誘導体(特公昭55-42380号公報、特開昭62-237458号公報、特公昭59-9049号公報)のような正孔輸送能を有する電荷輸送物質がある。

【0004】 これらを用いた感光体は優れた初期特性を有していると思われるがそれらの化合物が酸化されやすいという欠点があるために、感光体をくり返し使用した場合に帯電性、暗減衰及び感度が低下したり、残留電位が上昇するといった問題がある。また、ピフェニルアミン誘導体としては、N、N-ジフェニル-1, 1'-ビ

フェニル-4-アミンなどが知られているが、電荷輸送材料として必ずしも有用なものではなかった。

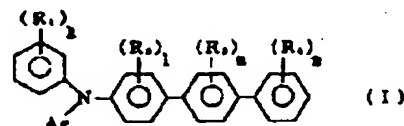
【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記のような従来技術における問題点を改善し、ナフチルアミン化合物を用いた、感度が高く、くり返し使用しても帯電性、暗減衰、感度、画質等が経時的に劣化しない電子写真感光体を提供するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明は、下記一般式(1)で表されるナフチルアミン化合物を含有することを特徴とする電子写真感光体に関する。

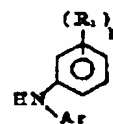
【化2】



【ただし、式中Arは置換基を有してもよいナフチル基、R₁及びR₂は、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよいアルキル基、アルコキシ基、アミノ基、アリール基、アリールオキシ基を、R₃及びR₄はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよいアルキル基、アルコキシ基を表す。k及びnは1～5の整数、l及びmは1～4の整数である】

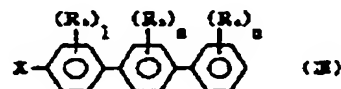
【0007】 以下、本発明について詳述する。一般式で表されるナフチルアミン化合物は、例えば、次のように製造することができる。

【化3】



【ただし、式中、Ar、R₁及びkは前記一般式(1)と同意義である】で表されるアミン化合物(II)と一般式

【化4】



【ただし、式中、Xはヨウ素又は臭素を表す。また、R₁、R₂、R₃、l、m及びnは前記一般式(1)と同意義である】で表されるハロゲン化アリール化合物とを銅系触媒(銅粉末、酸化銅、ハロゲン化銅等の銅化合物)及び塩基性化合物(炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等のアルカリ金属の炭酸塩又は水酸化物)の存在下で、無溶媒又は有機溶媒(ニトロベンゼン、ジクロロベンゼン、キノリン、N、N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、スルホラン等)共存下で、窒素雰囲気下、150～260℃で5～30時間加熱攪拌した後、反応混合物を

3

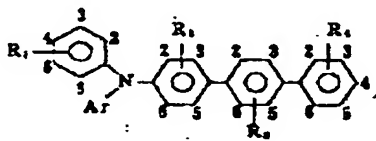
塩化メチレンやトルエンなどの有機溶剤に溶解し、不溶物を分離、溶剤を留去した後、残留物をアルミナカラム等で精製し、エタノール、酢酸エチル、トルエン等で再結晶することにより一般式(I)で表されるナフチルアミン化合物を製造することができる。

【0008】また、アミン化合物、ハロゲン化アリール化合物、銅系触媒及び塩基性化合物の使用量は、通常化学量論量を使用すればよいが、好ましくは、アミン化合物1モルに対して、ハロゲン化アリール化合物0.5～1.5モル、銅系触媒0.1～3モル、塩基性化合物1～3モルの範囲で使用すればよい。

【0009】本発明における一般式(I)で表されるナフチルアミン化合物としては、例えば、次のような化合物があげられる。

【0010】

【化5】



【0011】

【表1】

20

芳香化合物 No.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Ar
1	2-CH ₃	H	H	4-CH ₃	
2	3-CH ₃	H	H	4-CH ₃	
3	4-CH ₃	H	H	4-CH ₃	
4	5, 4- di-CH ₃	H	H	4-CH ₃	
5	3, 6- di-CH ₃	H	H	4-CH ₃	
6	3, 3'- di-CH ₃	H	H	4-CH ₃	
7	2, 4- di-CH ₃	H	H	4-CH ₃	
8	2, 6- di-CH ₃	H	H	4-CH ₃	
9	2, 4, 6- tri-CH ₃	H	H	4-CH ₃	
10	3-CH ₃	H	H	4-CH ₃	
11	3-CH ₃	H	H	4-CH ₃	
12	4-CH ₃	H	H	4-CH ₃	
13	2, 6- di-CH ₃	H	H	4-CH ₃	
14	2-(n-CH ₃)	H	H	4-CH ₃	
15	4-(n-CH ₃)	H	H	4-CH ₃	
16	3-(i-CH ₃)	H	H	4-CH ₃	
17	4-(i-CH ₃)	H	H	4-CH ₃	
18	4-(i-CH ₃)	H	H	4-CH ₃	
19	3-CH ₂ O	H	H	4-CH ₃	

【0012】





30 【表2】

(4)

特開平4-276760

5

6






例示化合物 No.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	A ₁
20	3-CH ₃ O	H	H	4-CH ₃	
21	4-CH ₃ O	H	H	4-CH ₃	
22	3,5- diCH ₃ O	H	H	4-CH ₃	
23	3,4- diCH ₃ O	H	H	4-CH ₃	
24	3,5- diCH ₃ O	H	H	4-CH ₃	
25	3-C ₂ H ₅ O	H	H	4-CH ₃	
26	3-C ₂ H ₅ O	H	H	4-CH ₃	
27	4-C ₂ H ₅ O	H	H	4-CH ₃	
28	3-CF ₃	H	H	4-CH ₃	
29	4-CF ₃ O	H	H	4-CH ₃	
30	3-CF ₃ CH ₃ O	H	H	4-CH ₃	
31	4-CF ₃ CH ₃ O	H	H	4-CH ₃	
32	4-(CH ₃) ₂ N	H	H	4-CH ₃	
33	4-()	H	H	4-CH ₃	
34	4-()	H	H	4-CH ₃	
35	4-()	H	H	4-CH ₃	
36	4-()	H	H	4-CH ₃	
37	4-CH ₃	H	H	4-C ₂ H ₅	
38	3,4- diCH ₃	H	H	4-C ₂ H ₅	

【0013】

【表3】

10

20

例示化合物 No.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	A ₁
39	3,5- diCH ₃	H	H	4-C ₂ H ₅	
40	4-(tC ₂ H ₅)	H	H	4-C ₂ H ₅	
41	4-CH ₃ O	H	H	4-C ₂ H ₅	
42	3,4- diCH ₃ O	H	H	4-C ₂ H ₅	
43	4-C ₂ H ₅ O	H	H	4-C ₂ H ₅	
44	4-CF ₃ CH ₃ O	H	H	4-C ₂ H ₅	
45	4-()	H	H	4-C ₂ H ₅	
46	4-()	H	H	4-C ₂ H ₅	
47	4-CH ₃	H	H	4-tC ₂ H ₅	
48	3,4- diCH ₃	H	H	4-tC ₂ H ₅	
49	3,5- diCH ₃	H	H	4-tC ₂ H ₅	
50	4-CH ₃ O	H	H	4-tC ₂ H ₅	
51	4-C ₂ H ₅ O	H	H	4-tC ₂ H ₅	
52	4-CF ₃ CH ₃ O	H	H	4-tC ₂ H ₅	
53	4-()	H	H	4-tC ₂ H ₅	
54	4-()	H	H	4-tC ₂ H ₅	
55	4-()	H	H	4-tC ₂ H ₅	
56	4-(tC ₂ H ₅)	H	H	4-CH ₃ O	
57	3,4- diCH ₃	H	H	4-CH ₃ O	

【0014】

30 【表4】

表4

置換位置 No.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Ar
58	3, 5- diCH ₃	H	H	4-CH ₃ O	
59	4-CH ₃ O	H	H	4-CH ₃ O	
60	4-C ₂ H ₅ O	H	H	4-CH ₃ O	
61	4-C ₂ H ₅ O	H	H	4-CF ₃ CH ₃ O	
62	3-CH ₃	H	H	4-CF ₃ CH ₃ O	
63	4-CH ₃	H	H	4-CF ₃ CH ₃ O	
64	2, 4- diCH ₃	H	H	4-CF ₃ CH ₃ O	
65	3, 5- diCH ₃	H	H	4-CF ₃ CH ₃ O	
66	4-()	H	H	4-CF ₃ CH ₃ O	
67	4-()CH ₃)	H	H	4-CF ₃ CH ₃ O	
68	4-()OCH ₃)	H	H	4-CF ₃ CH ₃ O	
69	4-()	H	H	4-CF ₃ CH ₃ O	
70	2-CH ₃ , 4-()	H	H	4-CH ₃	
71	4-CF ₃ CH ₃ O	H	H	H	
72	3, 4- diCH ₃	H	H	H	
73	3, 5- diCH ₃	H	H	H	
74	4-(tC ₄ H ₉)	H	H	H	
75	4-CH ₃	3- CH ₃	H	3-CH ₃	
76	3, 5- diCH ₃	3- CH ₃	H	3-CH ₃	

【0015】

【表5】

10

20

表5

同系化合物 No.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Ar
77	3, 4- diCH ₃ O	H	3- CH ₃	H	
78	4-C ₂ H ₅ O	H	3- CH ₃	H	
79	4-CH ₃	H	H	4-CH ₃	
80	4-CH ₃ O	H	H	4-CH ₃	
81	4-(CH ₃)	H	H	4-CH ₃	
82	4-C ₂ H ₅	H	H	4-C ₂ H ₅	
83	4-C ₂ H ₅ O	H	H	4-C ₂ H ₅	
84	4-CH ₃	H	H	4-CH ₃	
85	3, 5- diCH ₃	H	H	4-CH ₃	
86	4-CH ₃ O	H	H	4-(C ₂ H ₅)	
87	4-CH ₃ O	H	H	4-CH ₃	
88	4-CH ₃	H	H	4-CH ₃	
89	4-CH ₃	H	H	4-C ₂ H ₅	
90	4-CH ₃	H	H	4-C ₂ H ₅	
91	4-(C ₂ H ₅)	H	H	4-C ₂ H ₅	
92	4-(C ₂ H ₅)	H	H	4-(C ₂ H ₅)	
93	3, 5- diCH ₃	H	H	4-(C ₂ H ₅)	
94	3, 4- diCH ₃	H	H	4-CH ₃	

【0016】

【表6】

表6

同系化合物 No.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Ar
95	3, 5- diCH ₃	H	H	4-CH ₃	
96	4-C ₂ H ₅	H	H	4-CH ₃	
97	4-(C ₂ H ₅)	H	H	4-CH ₃	
98	4-(C ₂ H ₅)	H	H	4-CH ₃	
99	3, 5- diCH ₃	H	H	4-C ₂ H ₅	
100	3, 5- diCH ₃	H	H	4-C ₂ H ₅	
101	4-CH ₃	H	H	4-O ₂ N ₂ O	

【0017】一般式(I)で表されるナフチルアミン化合物は、電子写真感光体に含有させ、電荷輸送物質として機能させることができる。電子写真感光体に適用する場合は、一般式(I)で表されるナフチルアミン化合物は他の電荷輸送物質、例えば高分子化合物のものではポリ-N-ビニルカルバゾール、ハロゲン化ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリビニルピレン、ポリビニルインドロキノキサリン、ポリビニルベンゾチオフェン、ポリビニルアントラセン、ポリビニルアクリジン、ポリビニルピラゾリン等が、低分子化合物のものではフルオレ

ン、フルオレノン、2, 7-ジニトロ-9-フルオレノン、2, 4, 7-トリニトロ-9-フルオレノン、4H-インデノ(1, 2, 6)チオフェン-4-オン、3, 7-ジニトロ-ジベンゾチオフェン-5-オキサイド、1-ブロムピレン、2-フェニルピレン、カルバゾール、3-フェニルカルバゾール、2-フェニルインドール、2-フェニルナフタレン、オキサジアゾール、トリアゾール、1-フェニル-3-(4-ジエチルアミノスチリル)-5-(4-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン、2-フェニル-4-(4-ジエチルアミノフェニル)-5-フェニルオキサゾール、トリフェニルアミン、イミダゾール、クリセン、テトラフェン、アクリデン、これらの誘導体等と併用することができる。他の電荷輸送物質の配合割合は、一般式(I)で表されるナフチルアミン化合物による電子写真特性の向上を損わないために該誘導体1重量部に対して1重量部以下が好ましく、特に0.25重量部以下が好ましい。

【0018】本発明に係る電子写真感光体は、電荷輸送物質及び電荷発生物質が混在して含まれる単一層を導電性支持体の上に光導電層として構成することができる。また、電荷発生物質と電荷輸送物質とを別個の層に含まれるように形成したいわゆる2層構造層を導電性支持体の上に光導電層として構成することもできる。

【0019】上記の電荷発生物質としてはSi、Se、As₂S₃、Sb₂S₃、Sb₂Se₃、CdS、CdSe、CdTe、ZnO、α型、β型、γ型、X型等の各種結晶型の無金属フタロシアニン顔料、銅フタロシアニン、アルミニウムフタロシアニン、亜鉛フタロシアニン、チタニルフタロシアニン、コバルトフタロシアニン等の金属フタロシアニン及びナフタロシアニン顔料、アゾ顔料、アントラキノン顔料、インジゴイド顔料、キナクリドン顔料、ベリレン顔料、多環キノン顔料、スクアリック酸メチン顔料、アズレン顔料、ピロロピロール顔料などがあげられる。顔料としては、これらの他に例えば、特開昭47-37453号公報、特開昭47-37544号公報、特開昭47-18543号公報、特開昭47-18544号公報、特開昭48-43942号公報、特開昭48-70538号公報、特開昭49-1231号公報、特開昭49-105536号公報、特開昭50-75214号公報、特開昭50-92738号公報、特開昭61-162555号公報、特開平1-45474号公報、特開平2-175763号公報等に開示されるものがある。

【0020】光導電層には、既知の結合剤、可塑剤、流動性付与剤、ピンホール抑制剤等の添加剤を使用することができる。結合剤としては、例えば線状飽和ポリエステル樹脂、ポリエステルカーボネート樹脂、ポリカーボネート樹脂、アクリル系樹脂、ブチラール樹脂、ポリケトン樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリ-(p-ビニルフェニル)アントラセン、シリコーン樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、ポリスチレン樹脂などがあげられる。

【0021】結合剤としてまた、熱及び/または光によって架橋する熱硬化型及び光硬化型樹脂も使用できる。いずれにしても絶縁性で通常の状態で皮膜形成能を有する樹脂及び/または光によって硬化し皮膜を形成する樹脂であれば特に制限はない。可塑剤としては、例えばハロゲン化パラフィン、ジメチルナフタレン、ジブチルフタレート等があげられる。流動性付与剤としては、例えば、モダフロー（モンサントケミカル社製）、アクロナール4F（バスフ社製）等があげられる。ピンホール抑制剤としては、例えば、ベンゾイン、ジメチルテレフタレート等があげられる。これらは適宜選択して使用され、その量は適宜決定されればよい。

【0022】単一層構造を採る場合、電荷発生物質に対する前記電荷輸送物質の配合量は前者1重量部当り、後者1～10重量部が一般的である。好ましくは前者1重量部当り後者1～5重量部である。結合剤の使用量は、電荷発生物質1重量部当り1～3重量部であり、3重量部を越えると電子写真特性が低下する傾向がある。その他、上記可塑剤、添加剤は、電荷発生物質に対して数重量%以下で適宜使用される。また、光導電体層全体の厚さとしては5～100μmとするのが一般的である。し

かし、最終的には光感度即ち帯電特性を損わないように配慮して決定するのが望ましい。

【0023】一方、二層構造を採る場合、電荷発生層は、上記Si、Seの場合には、真空蒸着法等で導電性支持体上に厚さ1～20μm形成できる。また、Si、Se以外の無機物、有機金属顔料又は有機顔料を電荷発生物質として使用する場合には、膜形成のために上記結合剤を使用する必要があり、その使用量は、電荷発生物質1重量部当り通常0.5～3重量部であり、3重量部を越えると電子写真特性が低下する傾向がある。その他、上記可塑剤、添加剤は、電荷発生物質に対して数重量%以下で適宜使用される。また、電荷輸送層は、一般式(I)で表されるナフチルアミン化合物電荷輸送物質として単独で用いる場合には、上記の結合剤を電荷輸送物質である該誘導体1重量部当り0.5～3重量部用いることができる。また、他の電荷輸送物質を併用する場合、該電荷輸送物質が高分子化合物のときには、結合剤を用いなくてもよいが、該高分子化合物1重量部に対して結合剤を3重量部以下で使用してもよい。3重量部を越えると電子写真特性が低下する傾向がある。その他上記可塑剤、添加剤は上記電荷輸送性物質1重量部に対して0.05重量部以下で適宜使用される。電荷発生層の厚さは通常0.01～10μm、好ましくは0.1～5μmとされる。0.01μm未満では、電荷発生層を均一に形成するのが困難になることがあり、10μmを越えると電子写真特性が低下する傾向がある。また、電荷輸送層の厚さは通常5～50μm、好ましくは10～35μmとされる。5μm未満では初期電位が低下しやすく、50μmを越えると感度が低下する傾向がある。

【0024】しかし、いずれの場合も最終的には光感度即ち帯電特性を損わないように配慮して決定するのが望ましい。光導電層の厚さがあまり厚くなりすぎると層自体の可撓性が低下する恐れがあるので注意を要する。

【0025】本発明の電子写真感光体を、電荷発生層と電荷輸送層をもつ二層構造とする場合、導電性支持体の上に電荷発生層を形成し、その上に電荷輸送層を形成したものが、電子写真特性上好ましいが、電荷発生層と電荷輸送層が逆になっていてもよい。導電性支持体にはアルミニウム、真ちゅう、銅、金等の金属、金属を蒸着したマイラーフィルムなどが用いられる。

【0026】導電性支持体上に電荷発生物質及び電荷輸送物質を含有する単一層、電荷発生層及び電荷輸送層からなる二層を形成するには、各層の成分をアセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶剤、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶剤、トルエン、キシレン等の芳香族系溶剤、塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン等のハロゲン化炭化水素系溶剤等の溶剤に均一に溶解または分散させたのち、導電性支持体上に塗布乾燥することができる。このうち、電荷発生層または電荷輸送層が形成されたのち、その上に電

荷輸送層または電荷発生層を同様に塗布乾燥して二層構造とすることができる。

【0027】塗布乾燥は、例えば浸漬塗工法、アプリケーション塗工法、ドクターブレード塗工法等の塗工法を用いて所定の膜厚に塗工し、15分間自然乾燥させた後、50～150℃で30～90分間乾燥して行うことができる。

【0028】本発明に係る電子写真感光体は、さらに導電性支持体と光導電層間に下引き層を有してもよい。該下引き層には、熱可塑性樹脂を使用することが好ましい。該熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、メラミン樹脂、カゼイン、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体樹脂、エチレン-アクリル酸共重合体樹脂などがあげられるが、ポリアミド樹脂が好ましい。ポリアミド樹脂としては、具体的には、トレジンMF30、トレジンF30、トレジンEF30T（以下帝国化学産業（株）製ポリアミド樹脂の商品名）、M-1276（日本リルサン（株）製ポリアミド樹脂の商品名）等がある。下引き層に含有されるこれらの樹脂は、単独で又は2種類以上混合して用いてもよい。

【0029】本発明において、ポリアミド樹脂を使用して下引き層を設ける場合は、熱硬化性樹脂及び硬化剤をポリアミド樹脂と併用することが好ましい。熱硬化性樹脂及び硬化剤の併用によって下引き層の耐溶剤性及び膜の強度は向上し、下引き層の上に光導電層を設ける際に光導電層形成用溶液中の溶媒等によるダメージを受けにくくなる。

【0030】熱硬化性樹脂としては、例えば、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、尿素樹脂等の熱硬化性樹脂が使用でき通常の状態で皮膜を形成できる熱硬化性樹脂であれば特に制限はない。これらは熱可塑性樹脂に対して300重量%以下で使用するのが好ましい。硬化剤としては、例えば、トリメリット酸、ピロメリット酸などのカルボン酸や、カルボン酸を有するアミドのオリゴマーなどがあげられる。これらは、前記熱硬化性樹脂に対して20重量%以下で使用するのが好ましい。

【0031】下引き層を形成する方法としては、例えば熱可塑性樹脂、必要に応じて使用される、熱硬化性樹脂、硬化剤等をメタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール溶剤と塩化メチレン、1,1,2-トリクロロエタンなどのハロゲン系溶剤の混合溶剤に均一に溶解し、これを導電性基体上に浸漬塗工法、スプレー塗工法、ロール塗工法、アプリケーション塗工法、ワイヤバー塗工法等の塗工法を用いて塗工し乾燥して形成することができる。

【0032】下引き層の厚さは、0.01 μ m～5.0

μ mが好ましく、特に0.05 μ m～2.0 μ mが好ましい。薄すぎると均一な電荷発生層が形成出来ず黒ボチや白ボチが発生する傾向がある。又厚すぎると残留電位の蓄積が大きくなり、印字枚数が増加するに従い印字濃度の低下が発生する傾向がある。

【0033】本発明になる電子写真感光体を用いた複写法は、従来と同様、表面に帯電、露光を施した後、現像を行い、普通紙上に画像を転写し定着すればよい。

【0034】

10 【実施例】以下、実施例によって本発明を説明するが、本発明は、これらに限定されるものではない。

実施例1～12


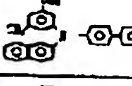
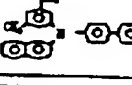
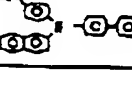
：型無金属フタロシアニン（東洋インキ社製）1重量部、シリコン樹脂KR-5240（信越化学工業（株）商品名、固形分15重量%）6.7重量部、テトラヒドロフラン38.1重量部を混合し、この混合液をボールミル（日本化学陶業製3寸ポットミル）を用いて8時間混練した。得られた分散液をアプリケーションによりアルミニウム板（100mm×700mm、厚さ0.1mm）上に塗布し、120℃で30分間乾燥して厚さ0.5 μ mの電荷発生層を形成した。

20 【0035】次に、下記表1に示した一般式（I）で表されるナフチルアミン化合物1.2重量部とビスフェノールZ型ポリカーボネート樹脂（三菱ガス化学（株）製、Z-200）1.8重量部を塩化メチレン9重量部と1,1,2-トリクロロエタン8重量部に溶解して得られた塗布液をアプリケーションにより上記基板の電荷発生層上に塗布し、120℃で30分間乾燥して厚さ18 μ mの電荷輸送層を形成して電子写真感光体（A～L）を得た。

30 【0036】前記実施例で得られた電子写真感光体の電子写真特性を静電記録試験装置（川口電機株式会社製SP-428）を用いて測定し、結果を表7に示した。なお、表中の電位 V_0 （-V）は、ダイナミック測定で-5kVのコロナを10秒間放電したときの帯電電位を示し、暗減衰（Vk）はその後暗所において30秒間放置したときの電位（ V_{30} ）からの電位保持率〔（ V_{30}/V_0 ）×100%〕を示し、半減露光量（ E_{50} ）は101 μ xの白色光で照射し、電位が半分になるまでの光量値を示す。残留電位 V_1 は101 μ xの白色光を30秒間照射した後の電面電位を示す。

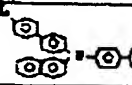
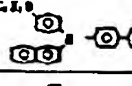
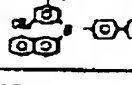
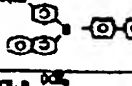
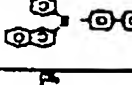
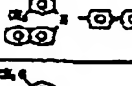
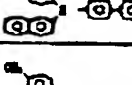
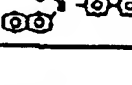
40 【0037】

【表7】

実施例	感光体	電荷搬送材料	V_0 (-V)	V_E (%)	E_{90} (lux-sec)	V_E (-V)
1	A		830	80.1	1.4	0
2	B		870	82.5	1.3	0
3	C		880	83.2	1.4	0
4	D		890	83.0	1.3	0

【0038】

【表8】

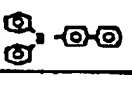
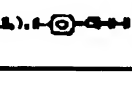
実施例	感光体	電荷搬送材料	V_0 (-V)	V_E (%)	E_{90} (lux-sec)	V_E (-V)
5	E		1010	81.3	1.4	0
6	F		1000	82.0	1.3	0
7	G		960	83.3	1.4	0
8	H		980	82.8	1.4	0
9	I		980	83.7	1.3	0
10	J		930	80.4	1.3	0
11	K		1080	84.0	1.3	0
12	L		980	84.2	1.3	0

【0039】比較例1、2

実施例1～12におけるナフチルアミン化合物の代りに、下記表9に示した化合物を用いたほかは、同様にして電子写真感光体(M、N)を作製した。得られた電子写真感光体の電子写真特性の測定結果を表9に示した。

【0040】

【表9】

比較例	感光体	電荷搬送材料	V_0 (-V)	V_E (%)	E_{90} (lux-sec)	V_E (-V)
1	M		930	78.3	2.1	30
2	N		870	77.0	1.8	0

(9)

特開平4-276760

16

【0041】実施例13～17及び比較例3、4

実施例2、4、8、11、12及び比較例1、2で作成した電子写真感光体の繰り返し使用での特性変化を調べるため、実施例2、4、8、11、12及び比較例1、2で作成した感光体(B、D、H、K、L、M、N)を日立製作所製レーザービームプリンターSL-2000改造機に装着して5,000枚複写を行った後、SP428を用いて電子写真特性を測定した。さらに、初期と5,000枚複写試験後に電子写真学会テストチャートNo. = 1-T(1975年版)を複写して解像度を測定した。それらの結果を第10表に示した。その結果、本発明のナフチルアミン化合物を用いた電子写真感光体は、比較例の感光体に比べ、高感度であり、くり返し使用した場合においても低残留電位、高画質(解像度良好)等の優れた特性を保持していることがわかる。

【0042】

【表10】

実施例	感光体	V_0	V_E	E_{90}	V_0	解像度	V_0	V_E	E_{90}	V_0	解像度
13	B	870	82.5	1.3	0	16.0	880	81.8	1.3	0	16.0
14	D	890	82.9	1.3	0	16.0	880	81.8	1.3	0	16.0
15	H	830	82.8	1.4	0	16.0	880	81.8	1.4	0	16.0
16	K	1080	84.0	1.3	0	16.0	880	81.8	1.3	0	16.0
17	L	980	84.2	1.3	0	16.0	880	81.8	1.3	0	16.0
比較例3	M	930	78.3	2.1	30	16.0	835	77.3	2.3	70	16.0
比較例4	N	870	77.0	1.8	0	16.0	780	47.3	1.8	30	2.0

 V_0 (-V)、 V_E (%)、 E_{90} (lux-sec)、 V_0 (-V)、解像度(本/mm)

【0043】製造例

実施例で用いた電荷搬送材料のN-(3,5-ジメチルフェニル)-N-(4'-メチル-p-ターフェニル)-2-ナフチルアミン(例示化合物No. 5)の合成は以下のようにして行った。

(N-(3,5-ジメチルフェニル)-2-ナフチルアミンの合成)窒素雰囲気下、温度計、分水器付凝縮器及び攪拌機装着100ml 4つ口フラスコにβ-ナフトール25.7g(0.18モル)、3,5-キシリジン24.2g(0.20モル)及びp-トルエンスルホン酸-水和物2.0g(0.01モル)を仕込み、190℃で1時間、220℃で2時間、250℃で1時間加熱攪拌した。その際、反応で生成する水は、分水器により反応系外へ取り出した。反応終了後、室温まで冷却し、アセトンに溶解させたものをろ過、注水した。析出した固体をろ別、メタノール/水(1/1体積比)で洗浄後、乾燥して目的のN-(3,5-ジメチルフェニル)-2-ナフチルアミンの乳白色固体42.1g(0.17モル)を得た。収率96%。

【0044】(例示化合物No. 5の合成)窒素雰囲気下、温度計、分水器付凝縮器及び攪拌機装着50ml 3つ口フラスコにN-(3,5-ジメチルフェニル)-2

17

ーナフチルアミン 8.37 g (33.8ミリモル)、4-ヨード-4'-メチル-p-ターフェニル 12.51 (33.8ミリモル)、炭酸カリウム 4.70 g (34.0ミリモル) 及び銅粉末 2.15 g (33.8ミリモル) を仕込み、210~220℃で10時間加熱攪拌した。その際、反応で生成する水は、分水器により反応系外へ取り出した。反応終了後、内容物をトルエンに溶解し、不溶解物をろ別して得られたトルエン溶液を減圧*

元素分析値 (C₁₇H₁₁Nとして計算)

	C	H	N
計算値	90.76%	6.38%	2.86%
実測値	90.69%	6.27%	2.72%

【0045】

【発明の効果】本発明のナフチルアミン化合物を用いた

18

*下で濃縮して淡かっ色の固体を得た。これをカラムクロマトグラフィー (アルミナ/トルエン〜シクロヘキサン混合溶媒) で精製して得られた濃縮物を、エタノール〜トルエン溶合溶媒で再結晶を行って、白色結晶のN-(3,5-ジメチルフェニル)-N-(4'-メチル-p-ターフェニル)-2-ナフチルアミン 4.06 g (8.3ミリモル) を得た。
収率 24.6%。

電子写真感光体は、高感度、低残留電位、高耐久性の非常に優れた電子写真特性を有するものである。

フロントページの続き

(72) 発明者 石川 裕子

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社茨城研究所内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.